

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 82102700.0

Anmeldetag: 31.03.82

Int. Cl.³: **C 07 F 9/40**
 C 07 F 9/30, C 07 F 9/36
 C 08 F 2/50, C 08 K 5/53
 G 03 C 1/68, G 03 F 1/02

Priorität: 09.04.81 DE 3114341

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 20.10.82 Patentblatt 82/42

Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
 Carl-Bosch-Strasse 38
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: Henne, Andreas, Dr.
 Bruesseler Ring 34
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: Hesse, Anton, Dr.
 Peter-Nickel-Strasse 15
 D-6940 Weinheim(DE)

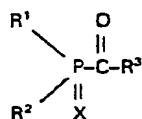
Erfinder: Jacobi, Manfred, Dr.
 Heidelberger Ring 32B
 D-6710 Frankenthal(DE)

Erfinder: Wallbillich, Guenter, Dr.
 Eichendorffallee 15
 D-6707 Schifferstadt(DE)

Erfinder: Bronstert, Bernd, Dr.
 Zanderstrasse 35
 D-6701 Otterstadt(DE)

Acylphosphinverbindungen, ihre Herstellung und Verwendung.

Acylphosphin-Verbindungen der Formel I



- X ist Sauerstoff, Schwefel oder ein Elektronenpaar,
 R¹ ist R⁴ oder OR⁴
 R² ist -OM mit M = Metall- oder Ammonium-Kation,
 R³ ist ein Arylrest, der zumindest an den beiden ortho-
 Stellungen zur Carbonylgruppe substituiert ist,
 R⁴ ist Wasserstoff, ein Alkyl- oder Aryl-Rest.

Die Acylphosphinverbindungen sind hochwirksame
 Photoinitiatoren für photopolymerisierbare Massen, wie
 Überzugsmittel, Lacke, Druckfarben, ungesättigte Polyester,
 Aufzeichnungsmaterialien und vorzugsweise wäßrige Poly-
 merisat-Dispersionen oder -Lösungen.

EP 0 062 839 A1

Acylphosphinverbindungen, ihre Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Acylphosphinverbindungen und ihre Verwendung als Photoinitiatoren in
5 photopolymerisierbaren Massen, wie Überzugsmittel, Lacke, Druckfarben, ungesättigte Polyesterformmassen, Aufzeichnungsmaterialien sowie in photopolymerisierbaren wasserhaltigen Gemischen, wie wäßrige Polymerisat-Dispersionen oder Polymerisat-Lösungen.

10

Es sind bereits eine Reihe von Photoinitiatoren verschiedener Strukturen bekannt, z.B. Benzilketale (DE-PS 22 61 383), Benzoinether (DE-AS 16 94 149), Thioxanthon (DE-OS 20 03 132). Photopolymerisierbare Massen, die mit derartigen Initiatorsystemen gehärtet werden, zeigen jedoch eine unerwünschte Vergilbung, die eine Verwendung dieser Systeme auf hellen Flächen oder zur Härtung von transluzenten Formteilen nicht zuläßt. Ein weiterer Nachteil der genannten Verbindungsklassen sowie auch der als Photoinitiatoren beschriebenen Acylphosphinoxide (DE-OS 28 30 927,
15 DE-OS 29 09 994) ist die oft ungenügende Lagerstabilität der fertig sensibilisierten Harzmischungen, die trotz Dunkellagerung häufig nur einige Tage haltbar sind. Ausserdem besteht ein Bedarf an Initiatoren, die den oben
20 genannten Verbindungsklassen in ihrer Härungsaktivität überlegen sind.

Für die Photopolymerisation von wasserhaltigen Gemischen werden Photoinitiatoren benötigt, die in Wasser eine Löslichkeit von etwa 1 bis 3 % besitzen. Solche Verbindungen
30 sind z.B. die in DE-OS 28 31 263 beschriebenen Benzoinderivate mit quartärer Ammoniumgruppe. Es besteht jedoch immer noch ein Bedarf an wasserlöslichen Photoinitiatoren, die längerwellig absorbieren und eine höhere Aktivität
35 als die dort beschriebenen Verbindungen besitzen.

Dd/P

5 "Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, Verbindungen be-
 reitzustellen, die längerwellig absorbieren und somit durch
 Einsatz ungefährlicherer Lichtquellen oder durch Sonnen-
 licht gehärtet werden können, als die aus der
 10 DE-OS 28 31 263 bekannten Verbindungen; ein weiteres Ziel
 ist es, Verbindungen aufzuzeigen, die eine höhere Här-
 tungsaktivität haben und eine höhere Lagerstabilität der
 fertig sensibilisierten Harzmischungen ermöglichen, als
 die aus DE-OS 28 30 927 und DE-OS 29 09 994 bekannten
 Acylphosphinoxide.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Acylphosphin-
 verbindungen der allgemeinen Formel (I)

15



20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung
 von Acylphosphinverbindungen der allgemeinen Formel I als
 Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen, z.B.
 für Überzugsmittel, Lacke, Druckfarben und Aufzeichnungsmaterialien,
 in Formmassen auf Basis ungesättigter Polyesterharze sowie zur Photopolymerisation wässriger Lösun-
 25 gen, Dispersionen und Emulsionen.

Acylphosphinoxidverbindungen ähnlicher Art, ihre Herstel-
 lung und ihre Verwendung als Pflanzenbehandlungsmittel
 sind in der EP-OS 9 348 beansprucht, jedoch ist dort
 30 keine der durch das spezielle Substitutionsmuster in
 R^3 gekennzeichneten Verbindungen der vorliegenden Erfin-
 dung beschrieben, ferner enthält die EP-OS 9 348 keine
 Hinweise auf die Verwendbarkeit der dort beschriebenen
 Verbindungen als Photoinitiatoren.

35

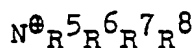
Bezüglich der allgemeinen Formel I der erfindungsgemäßen Acylphosphinverbindungen ist im einzelnen folgendes auszuführen:

- 5 R^3 ist vorzugsweise ein Phenylrest, der mindestens an den beiden Orthostellungen zur Carbonylgruppe substituiert ist, es kann ferner ein entsprechend substituierter Naphthyl-, Furyl-, Thienyl-, Pyrrolyl- und Pyridylrest sein. Bevorzugt ist R^3 ein 2,6-Dimethylphenyl-, 2,6-Dimethoxyphenyl-,
 10 2,6-Dichlorphenyl-, 2,6-Dibromphenyl-, 2-Chlor-6-methoxyphenyl-, 2-Chlor-6-methylthio-phenyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,4,6-Trimethoxyphenyl-, 2,3,5,6-Tetramethylphenyl-, 2,6-Dimethyl-4-tert.-butylphenyl-, 1,3-Dimethylnaphthalin-2-, 2,8-Dimethylnaphthalin-2-, 1,3-Dimethoxy-
 15 -naphthalin-2-, 1,3-Dichlornaphthalin-2-, 2,8-Dimethoxy-naphthalin-1-, 2,4,6-Trimethylpyridin-3-, 2,4-Dimethoxy-furan-3- oder ein 2,4,5-Trimethylthiophen-3-Rest.

- 20 X kann stehen für Sauerstoff, Schwefel oder ein freies Elektronenpaar am Phosphoratom; bevorzugt ist X Sauerstoff.

R^2 ist $-O^-M^+$ oder $-NR^5R^6$.

- M^+ steht für ein Äquivalent eines Kations der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. Wasserstoff,
 25 Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium und Aluminium oder eines Ammoniumions der allgemeinen Formeln



oder

30



(II).

- Beispiele für solche Ammoniumionen sind: Ammonium-, Triethylammonium-, Tributylammonium-, Tetramethylammonium-, Tetraethylammonium-, Methyl-diethanolammonium-, Anilinium-,
 35 N,N-Dimethylanilinium-, 6-Acryloxyethyl-diethylammonium-,

β-Acryloxyethyl-diethylammonium-, N-(β-Hydroxyethyl)-morpholinium-Ionen sowie das zweiwertige 1,4-Diaza[2.2.2]-bicyclooctan-Dikation (II').

- 5 R¹ kann z.B. Wasserstoff sein oder ein Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, iso-Butyl-, t-Butyl-, Amyl-, n-Hexylrest; ein Vinyl-, 2-Methylvinyl-, 2-Propenylrest; ein 2-Dimethylaminoethyl-, ein 3-Dimethylaminopropylrest; ein Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, ein Phenyl-, ein halogensubstituierter Phenylrest, wie Mono- oder Dichlorphenyl-; ein C₁- bis C₄-alkylsubstituierter Phenylrest, wie z.B. ein Methylphenyl-, Ethylphenyl-, Isopropylphenyl-, tert.-Butylphenyl-, Dimethylphenyl-, Trimethylphenyl-, C₁- bis C₄-alkoxysubstituierter Phenylrest, wie z.B. ein Methoxyphenyl-, Ethoxyphenyl-, Dimethoxyphenylrest.
- 10
- 15

Beispiele für bevorzugte Acylphosphin-Verbindungen sind:
2,4,6-Trimethylbenzoylphosphinsäuremonomethylester,
20 2,4,6-Trimethylbenzoylmethylphosphinsäure,
2,6-Dimethoxybenzoylmethylphosphinsäure,
2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butylphosphinsäure und die Salze dieser Säuren mit den oben genannten Kationen.

- 25 Als Beispiele für besonders bevorzugte Verbindungen seien genannt:

2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäure und ihre Li-, Na-, K-, Ca-, Ba-, Mg-, Al-, Triethylammonium-, Methyl-
30 diethanolammonium-, Tributylammonium-, β-Acryloxyethyl-diethylammonium-, Anilinium-, Dimethylanilinium-Salze sowie das 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Salz, 2,4,6-Trimethylbenzoyl(o-tolyl)-phosphinsäure, 2,4,6-Trimethylbenzoyl(p-tolyl)-phosphinsäure, 2,6-Dimethoxybenzoyl-
35 phenylphosphinsäure, 2,6-Dichlorbenzoylphenylphosphinsäure,

2,6-Dimethylbenzoylphenylphosphinsäure sowie die Salze dieser Säuren mit den oben bezeichneten Kationen, 2,6-Dimethoxybenzoylphenylphosphinsäuredimethylamid.

- 5 Bei einem der Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird eine Acylphosphinverbindung der allgemeinen Formel (III) in einem polaren Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C mit einem Metallhalogenid $M^{\oplus}Y^{\ominus}$ umgesetzt.

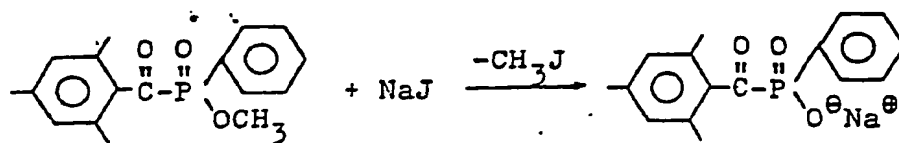
10



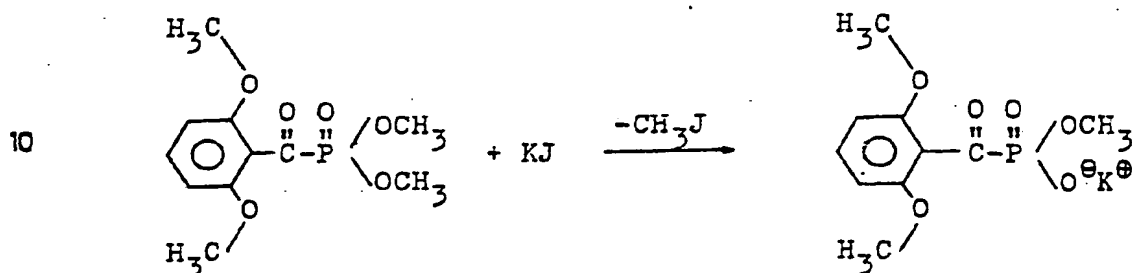
- 15 Dabei haben R^1 , R^3 , M^{\oplus} und X die vorhergenannten Bedeutungen, R^9 ist ein verzweigter oder geradkettiger Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise eine Methylgruppe; Y ist ein Fluorid-, Chlorid-, Bromid- oder vorzugsweise Jodid-Ion. Als polare Lösungsmittel eignen sich Alkohole
- 20 wie Methanol, Ethanol, Nitrile wie Acetonitril, Benzonitril, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon, Ether wie Tetrahydrofuran oder vorzugsweise Ketone wie Aceton oder Methylethylketon. Zur Erhöhung der Löslichkeit des Metallhalogenids MX können dem Lösungsmittel bis 0.2 Mol/Mol Metallsalz eines Phasentransfer-
- 25 katalysators oder eines Kronenethers zugesetzt werden.

- Bei einer bevorzugten Ausführung der Reaktion löst sich das Salz MY und die Phosphinverbindung der Formel (III)
- 30 im Lösungsmittel. Die Acylphosphinverbindung der Formel (I) fällt sofort oder nach Erhitzen aus und kann abfiltriert und ggf. durch die dem Fachmann bekannten Verfahren weiter gereinigt werden.

35



5



10

15

Die Ausgangsverbindung der allgemeinen Formel (III) ist z.B. nach DE-OS 29 09 994 ($R^1=R^4$) oder auf bekanntem Weg ($R^1=OR^4$, s. R.S. Marmor und D. Seyferth, J.Organ.Chemistry 36, 128, 1971) zugänglich. Bevorzugt ist der Einsatz solcher Verbindungen der allgemeinen Formel (III) in denen R^9 für die Methylgruppe steht, da diese bei der Umsetzung mit dem Metallhalogenid MY besonders rasch reagieren.

20

Bei einem weiteren Verfahren zur Herstellung der Verbindung der allgemeinen Formel (I) wird aus einem Metallsalz der Formel (IV)

25



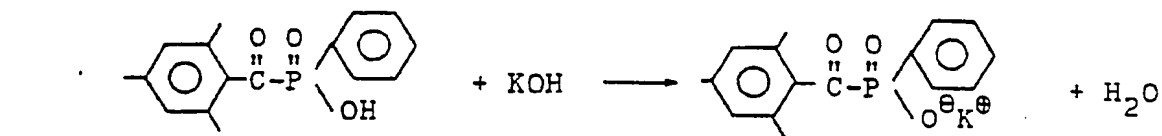
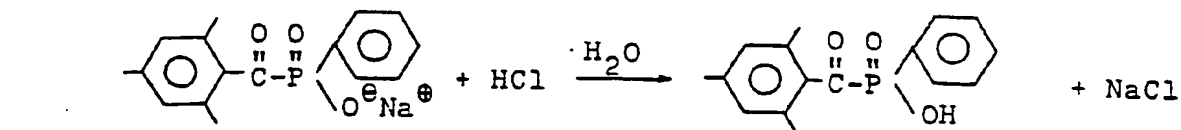
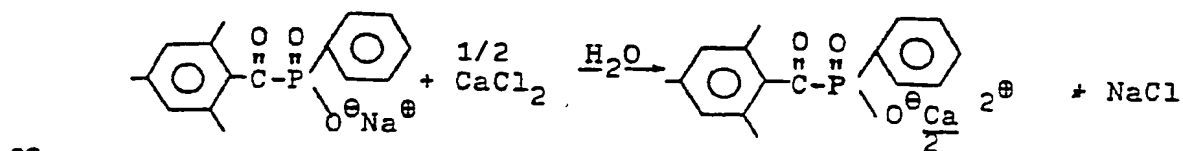
30

durch Umsatz mit einem Metallsalz der Formel $M^\oplus Z^\ominus$ in einem polaren Lösungsmittel, das gewünschte Metallsalz der Formel (I) hergestellt. Dabei haben R^1 , R^3 und M^\oplus die vorher beschriebene Bedeutung; M^\oplus hat die gleiche Be-

35

deutung wie M^{\oplus} und Z^{\ominus} steht für ein Äquivalent eines beliebigen Anions. Geeignete polare Lösungsmittel für die Umsetzung sind oben genannt, ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser. Dieses Verfahren der Herstellung wird bevorzugt dann angewandt, wenn sich sowohl das Salz der Formel (IV) wie die Salze $M^{\oplus} Z^{\ominus}$ und $M^{\oplus*} Z^{\ominus}$ im gewählten Lösungsmittel gut, das gewünschte Salz der Formel (I) jedoch nur schlecht löst. Das gewünschte Metallsalz der Formel (I) fällt dann beim Zusammengeben der Lösungen von $M^{\oplus} Z^{\ominus}$ und dem Salz der Formel (IV) aus und kann gegebenenfalls nach den dem Fachmann bekannten Verfahren weitergereinigt werden.

Folgende Gleichungen beschreiben dieses Verfahren beispielhaft:



Ein drittes Verfahren liefert die Ammoniumsalze der Formel (I), indem eine Phosphinsäure oder ein Phosphonsäure-ester der Formel (V)



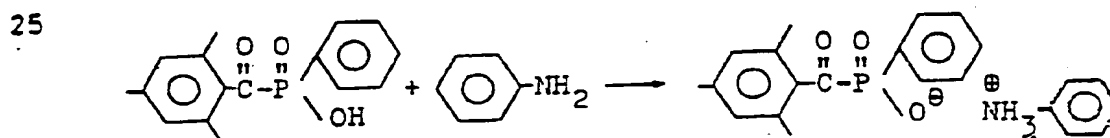
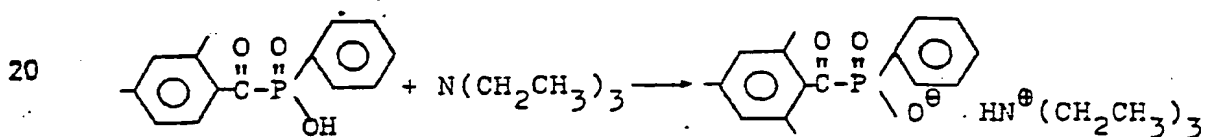
5

mit stöchiometrischen Mengen eines Amins der Formel (VI)



- 10 wobei R^1 , R^3 , X , R^5 , R^6 und R^7 die vorher beschriebene Bedeutung haben, bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C ohne Lösungsmittel oder in einem polaren oder unpolaren Lösungsmittel wie Methanol, Aceton, Methylenchlorid, Toluol, Acetonitril oder Tetrahydrofuran umgesetzt wird und
 15 das Lösungsmittel anschließend destillativ entfernt wird.

Die folgenden Beispiele beschreiben diese Umsetzung:



- 30 Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind, ohne dies als Beschränkung zu sehen, insbesondere folgende in Tabelle 1 zusammengestellte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit $\text{X} = \text{O}$.

35

Tabelle 1

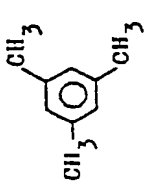
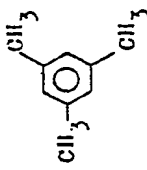
Nr.	Verbindung			Herstell- verfahren	Ausbeute in %	Analyse				M	Schmp.
	R ³	R ¹	R ²			C	H	P			
1		OCH ₃	ONa	I	94	ber. 50,0 gef. 47,0	5,3 5,4	11,7 11,2	8,71 8,3		> 280°
2	"	OCH ₃	OH	II aus Verb. 1		ber. gef.					303-306°
3	"	OCH ₃	OLi	I	95	ber. 53,23 gef. 48,9	5,65 5,9	12,5 12,2	2,82 n.b.		> 270°
4	"	Ph	ONa	I	100	ber. 61,9 gef. 60,7	5,2 5,4	10,0 9,8	7,4 7,5		> 300°
5	"	Ph	OLi	I	97	ber. 65,3 gef. 63,8	5,44 5,5	10,54 10,3	2,38 n.b.		> 340°
6	"	Ph	OK	II aus Verb. 10	90	ber. 58,9 gef. 58,0	4,91 5,0	9,51 9,3	11,96 11,2		305-308°
7	"	Ph	OMG	II aus Verb. 10	82	ber. 64,21 gef. 63,3	5,35 5,4	10,37 10,1	4,01 n.b.		n.b.
8	"	Ph	OCa	II aus Verb. 4	100	ber. 62,54 gef. 57,1	5,21 5,3	10,10 9,9	6,51 n.b.		335°
9	"	Ph	OBa	II aus Verb. 4	86	ber. 54,01 gef. 52,4	4,50 4,7	8,72 5,7	19,27 n.b.		> 310°
10	"	Ph	OH	II aus Verb. 4	90	ber. 66,67 gef. 66,7	5,9 6,0	10,76 10,8			146-9°

Tabelle 1: Fortsetzung

Nr.	Verbindung (Ph = Phenyl)		Herstell- verfahren	Ausbeute in %	Analyse			Schmp.	
	R ³	R ¹			C	H	P		
11		Ph	III	100	ber. gef.				
12	"	Ph	III	100	ber. 61,92 gef. 61,7	7,37 7,3	7,62 7,4	84-89°	
13	"	Ph	III	100	ber. 71,42 gef. 70,2	7,32 7,2	7,09 7,3	<20°	
14	"	Ph	III	100	ber. 64,14 gef. 63,5	8,02 8,0	6,90 6,5	78-83°	
15	"	Ph	III	100	ber. 69,29 gef. 68,6	8,14 6,2	8,14 7,4	167-8°	
16	"	Ph	III	100	ber. 70,42 gef. 69,8	6,85 6,9	7,58 8,0	<20°	
17	"	Ph	III	95	ber. 66,28 gef. 65,4	6,69 6,7	9,01 8,8	154°	
18	"	Ph	III	95	(CH ₃ CH ₂) ₂ N ⁺ H-(CH ₂) ₂ - -O-C-CH=CH ₂			20°	
19	"	Ph			N(CH ₂ -CH ₃) ₂	ber. 69,97 gef. 69,8	7,58 7,6	9,04 9,0	76-79°
20	"	Ph			NH-Ph	ber. 72,7 gef. 72,5	6,06 6,2	8,54 8,8	157- 159°

Die erfindungsgemäßen Acylphosphinverbindungen eignen sich als Photoinitiatoren zur Photopolymerisation polymerisierbarer, olefinisch ungesättigte Verbindungen enthaltender Gemische, insbesondere solcher, die Wasser als Lösungsmittel bzw. Verdünnungsmittel enthalten.

Sie eignen sich beispielsweise zur Photopolymerisation von Druckplatten auf Basis von teil- oder vollverseiftem Polyvinylacetat oder Polyamiden, wobei eine für Reproduktionszwecke ausreichende bildmäßige Differenzierung erreicht wird. Sie eignen sich ferner zur Photopolymerisation wäßriger Emulsionen oder Lösungen olefinisch ungesättigter Monomere bzw. aus solchen Emulsionen oder Lösungen gewonnener Monomermischungen. Dabei erhält man in vertretbarer Zeit und mit hohem Umsatz wäßrige Polymerdispersionen oder wäßrige Lösungspolymerisate, die in der Praxis brauchbar sind.

Durch Einwirkung von UV-Licht auf wäßrige Emulsionen von olefinisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden und der erfindungsgemäßen Verbindungen als Photoinitiatoren lassen sich stabile wäßrige Polymerisat-Dispersionen mit hohen Feststoffgehalten herstellen.

Ebenso lassen sich aus wäßrigen Lösungen wasserlöslicher, olefinisch ungesättigter Monomere durch Bestrahlen mit UV-Licht in Gegenwart der erfindungsgemäßen Acylphosphinverbindungen Lösungspolymerisate mit hohem Molekulargewicht und geringem Restmonomergehalt herstellen.

Mit den erfindungsgemäßen Photoinitiatoren werden Umsätze von 98 bis 100 % ohne zusätzliche Peroxide oder Redoxinitiatoren erreicht. Die Lösungspolymerisate sind homogen und zeigen keine Verfärbung.

Als Lösungsmittel sind für die erfindungsgemäße Verwendung als Initiatoren für die Herstellung wäßriger Polymerisat-Lösungen oder -Emulsionen bzw. daraus gewonnener Mischungen alle gängigen Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Aceton, 5 Tetrahydrofuran, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Essigsäure-ester usw., vorzugsweise jedoch Wasser, geeignet.

Beim Einsatz zur Härtung von wäßrigen Polymerisat-Lösungen oder -Emulsionen bzw. daraus gewonnener Mischungen über- 10 treffen die erfindungsgemäßen Photoinitiatoren den Stand der Technik (DE-OS 28 31 263) durch ihre Härtungsaktivität beträchtlich. Ferner ist vor der Photopolymerisation mit den in DE-OS 28 31 263 beschriebenen Verbindungen oftmals ein zeitaufwendiges Vorbestrahlen der Monomerenlösungen oder 15 -emulsionen bzw. daraus gewonnener Mischungen erforderlich. Mit den aktiveren Verbindungen der vorliegenden Erfindung kann dieser Arbeitsgang entfallen.

Die erfindungsgemäßen Acylphosphinverbindungen eignen 20 sich ebenfalls gut als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen für Überzüge, Lacke, Druckfarben und Aufzeichnungsmaterialien. Sie sind hinsichtlich der Vergilbung der so erhaltenen Lacke bzw. Überzüge bekannter Photoinitiatoren, z.B. dem Benzildimethylketal, weit überlegen. Ferner 25 lassen sich mit den erfindungsgemäßen Verbindungen höhere Härtungsgeschwindigkeiten von Lacken erzielen als mit dem letztgenannten Initiator oder den aus DE-OS 29 09 994 bekannten Acylphosphinoxiden. Schließlich ist die Lagerstabilität der mit den erfindungsgemäßen Verbindungen versetzten 30 Harze besser als von Harzen, die als Photoinitiatoren Acylphosphinoxide nach DE-OS 29 09 994 enthalten. Deswegen eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen sehr vorteilhaft für die Lichthärtung von styrolischen Polyesterharzen, die gegebenenfalls Glasfasern, Füllstoffe 35 und andere Hilfsstoffe enthalten können.

Als olefinisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindungen kommen die üblichen Monomeren in Betracht, beispielsweise Mono- und Diolefine, wie Ethylen, Butadien, Isopren und Chloropren, olefinisch ungesättigte Carbonsäureester wie Acryl- und Methacrylsäureester von 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen oder Vinyl- ester von 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Fettsäuren, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie besonders Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol und Vinyltoluole, Gemische derartiger Monomere sowie Gemische solcher Monomere mit α,β -olefinisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäure, wie besonders Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, sowie deren Amide, N-Methylolamide, N-Alkoxymethylamide und Nitrile wie besonders Acrylamid, Methacrylamid, Maleinimid, Itaconsäurediamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methoxymethylacrylamid, N-n-Butoxymethylacrylamid, N-Methoxymethylmethacrylamid, Methylen-bis-acrylamid, Acrylnitril und Methacrylnitril.

Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Carbonsäureester, die für die Polymerisate von besonderem Interesse sind, seien Methylacrylat, Ethylacrylat und -methacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und -methacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylate und Methacrylate zwei- und mehrwertiger Alkohole, z.B. Ethylen-glykoldiacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat, 1,1,1-Tri-methylolpropantriacrylat. Acrylate und Methacrylate von Dialkoholen der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_n$ mit $n = 2$ bis 20, ferner Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylaurat, Vinylstearat und Vinylester verzweigter gesättigter Carbonsäuren, z.B. von Pivalinsäure, genannt.

Von besonderem Interesse sind solche wäßrigen Polymerisat-
-Dispersionen, die Polymerisate bzw. Mischpolymerisate
enthalten, die sich von Acryl- und/oder Methacrylsäure-
estern 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltender Alkanole
5 und/oder von Vinylestern 2 bis 12 Kohlenstoffatome ent-
haltender gesättigter Monocarbonsäuren oder von Gemischen
aus Butadien mit Styrol und/oder Acrylnitril ableiten und
die vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Polymeri-
sate, 3 bis 5 C-Atome aufweisende α , β -olefinisch ungesättig-
10 te Carbonsäuren der oben genannten Art einpolymerisiert
enthalten.

Von besonderem Interesse sind auch wäßrige Polymerlösun-
gen, die Polymerisate bzw. Mischpolymerisate von Acryl-
15 säure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, N-Alkanol-
amiden der Acryl- und/oder Methacrylsäure und/oder wasser-
lösliche Hydroxyalkylacrylate enthalten.

Als Emulgatoren zur erfindungsgemäßen Herstellung wäßriger
20 Polymerisatdispersionen werden im allgemeinen ionische
und/oder nichtionische Emulgatoren, wie Polyglykoether,
sulfonierte Paraffinkohlenwasserstoffe, höhere Alkylsul-
fate wie Laurylsulfat, Alkalisalze von Fettsäuren wie
Natriumstearat und Natriumoleat, Schwefelsäureester von
25 Fettalkoholen, oxethylierte C_8 - bis C_{12} -Alkylphenole mit
meist 5 bis 30 Ethylenoxidresten sowie deren Sulfonie-
rungsprodukte sowie ferner Sulfobernsteinsäureester in
Mengen, die meist zwischen 0,1 und 10,0 Gew.%, bezogen
auf die Monomeren, liegen, eingesetzt. Zusätzlich wird
30 in manchen Fällen auch ein Schutzkolloid mitverwendet.
Als Schutzkolloide kommen z.B. Polyvinylalkohol, teil-
verseifte Polyvinylacetate, Cellulosederivate, Copoly-
merisate von Acrylsäuremethylester mit Acryl- und Meth-
acrylsäureamid oder Vinylpyrrolidonpolymerisate in Men-
35

gen zwischen etwa 0,5 und 10, insbesondere zwischen 1,0 und 5 Gew.%, bezogen auf die Monomeren, in Frage.

Die erfindungsgemäßen Photoinitiatoren werden in Kon-
5 zentrationen von 0,001 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf die olefinisch ungesättigten Verbindungen eingesetzt. In diesem Konzentrationsbereich lösen sich die Photoinitiatoren vollständig in Wasser auf. Sie können gegebenenfalls mit Beschleunigern kombiniert
10 werden, die den hemmenden Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Photopolymerisation beseitigen.

Die Durchführung der Photopolymerisation wäßriger Lösungen oder Emulsionen unter Verwendung der erfindungsgemäßen
15 Photoinitiatoren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich geschehen. Die einzelnen Komponenten werden nach bekannten Verfahren emulgiert bzw. gelöst. Diese Emulsionen bzw. Lösungen werden dann mit Licht bestrahlt. Die Abführung der Polymerisationswärme kann durch äußere
20 Kühlung, aber auch durch Verdampfungskühlung erfolgen. Die Bestrahlungsdauer hängt von der Art der Durchführung, von der Art und Konzentration der eingesetzten Monomeren, von der Art und Menge der eingesetzten Photoinitiatoren, von der Intensität der Lichtquelle und von der Größe des
25 Ansatzes ab und kann 5 Minuten bis 4 Stunden, vorzugsweise 10 Minuten bis 3 Stunden betragen. Die Polymerisationstemperatur ist dabei frei wählbar und kann +5 bis ca. 100°C betragen. Polymerisationstemperaturen von 10 bis 40°C sind besonders bevorzugt. Die Feststoffgehalte der
30 erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen liegen zwischen 5 und 60 Gew.%, im allgemeinen zwischen 30 und 50 Gew.%. Der Gehalt an Restmonomeren ist niedrig. Die K-Werte (nach Fikentscher) der erhaltenen Dispersionen sind hoch, im
35 allgemeinen > 90.

Zusätzlich zu den vorgenannten Verbindungen eignen sich für die Herstellung von photopolymerisierbaren Massen, für die Herstellung von Lacken und Überzügen, UP-Harzformmassen, Druckfarben und Aufzeichnungsmaterialien höhermolekulare Verbindungen, z.B. ungesättigte Polyester, hergestellt durch Umsetzung von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit gesättigten bzw. aromatischen Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, mit Alkandiolen wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol oder oxalkyliertem Bisphenol A; Epoxidacrylate, hergestellt aus Acryl- oder Methacrylsäure und aromatischen oder aliphatischen Diglycidethern; Urethanacrylate, hergestellt aus Hydroxyalkylacrylaten und Polyisocyanaten sowie Polyesteracrylate, hergestellt aus hydroxylgruppenhaltigen gesättigten Polyestern und Acryl- oder Methacrylsäure.

Den photopolymerisierbaren Verbindungen, deren Zusammensetzung für den jeweiligen Verwendungszweck dem Fachmann geläufig ist, können in bekannter Weise gesättigte und/oder ungesättigte Polymere sowie weitere Zusatzstoffe, wie Inhibitoren gegen die thermische Polymerisation, Paraffin, Pigmente, Farbstoffe, Peroxide, Verlaufshilfsmittel, Füllstoffe und Glasfasern sowie Stabilisatoren gegen thermischen oder photochemischen Abbau zugesetzt sein.

Als Beschleuniger bzw. Synergisten eignen sich beispielsweise sekundäre und tert. Amine, wie Methyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, Triethylamin, Triethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäureethylester, Benzyl-dimethylamin, Dimethylaminoethylacrylat, N-Phenylglycin, N-Methyl-N-phenylglycin. Zur Beschleunigung der Aushärtung können weiterhin aliphatische und aromatische Halogenide dienen,

die 2-Chlormethylnaphthalin, 1-Chlor-2-chlormethyl-naphthalin sowie gegebenenfalls Radikalbildner, wie sie im allgemeinen als Initiatoren für die thermische Polymerisation eingesetzt werden, z.B. Peroxide, Azo-Verbindungen
5 sowie C-C-labile Verbindungen, die in Mengen von bis zu 15 Gew.%, bezogen auf die photopolymerisierbare Masse, zugesetzt werden können.

10 Ferner können die Acylphosphinverbindungen, gegebenenfalls in Anwesenheit der oben bezeichneten Synergisten und Beschleuniger, in Kombination mit anderen Photoinitiatoren zur Lichthärtung von Überzügen, Lacken, Druckfarben, photosensiblen Aufzeichnungsmaterialien, wie z.B. photopolymerisierbaren Druckplatten und styrolischen Polyester-
15 harzen eingesetzt werden. Solche Photoinitiatoren sind z.B. aromatische Ketone wie Benzilketale, Benzoinether, Benzoinester, C₁- bis C₃-alkyl, chlor- oder chlormethylsubstituierte Thioxanthone, die in der deutschen Patentanmeldung P 30 20 092.1 beschriebenen Acylphosphine sowie
20 die aus DE-OS 28 30 927 und DE-OS 29 09 994 bekannten Acylphosphinoxide und Acylphosphinsäureester. Ferner zählen dazu aromatische Disulfide und Naphthalinsulfochloride.

25 Als Strahlungsquellen für das die Polymerisation solcher Mischungen auslösende Licht verwendet man im allgemeinen solche, die Licht vorzugsweise im Absorptionsbereich der erfindungsgemäßen Verbindungen aussenden, d.h. zwischen 230 und 450 nm. Besonders geeignet sind Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruck- und Hochdruckstrahler,
30 sowie superaktinische Leuchtstoffröhren oder Impulsstrahler. Die genannten Lampen können gegebenenfalls dotiert sein.

Die in den nachstehenden Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Volumenteile verhalten sich zu Teilen wie Liter zu Kilogramm.

5

Beispiel 1

Natrium-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat (Verbindung 4)

10

60,5 Gew.-Teile 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäuremethylester (nach EP-OS 7 086) und 33 Gew.-Teile Natriumjodid wurden in 560 Volumenteilen Methylethylketon gelöst und 2,5 Stunden bei 55°C gerührt. Der dabei ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Methylethylketon nachgewaschen. Nach dem Trocknen verblieb das Produkt.

15

Beispiel 2

2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäure (Verbindung 10)

20

46,5 Gew.-Teile Natriumsalz nach Beispiel 1 wurden in 300 Gew.-Teilen Wasser gelöst und 150 Volumenteile 1-normale Schwefelsäure zugegeben. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen verblieben 38,9 Gew.-Teile des Produkts.

25

Beispiel 3

Calcium-bis(2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat (Verbindung 8)

30

15 Gew.-Teile Natriumsalz nach Beispiel 1 wurden in 75 Gew.-Teilen Wasser gelöst und zu dieser Lösung portionsweise 125 Volumenteile einer 10 %igen wäßrigen Calciumchloridlösung zugegeben. Der dabei ausfallende Nie-

35

erschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 50°C wurden 14,7 Gew.-Teile des Produkts erhalten.

5 Beispiel 4

Methyldiethanolammonium-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat (Verbindung 12)

- 10 5,8 Gew.-Teile 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäure wurden in 30 Volumenteilen Methylenchlorid gelöst und 2,4 Gew.-Teile Methyldiethanolamin zugegeben. Nach Abziehen von Methylenchlorid verblieb das Reaktionsprodukt.

15 Beispiel 5

- Zur Messung der Härtingsaktivität wurde der Temperaturverlauf im ungesättigten Polyesterharz (UP-Harz) während der UV-Belichtung aufgezeichnet; dazu tauchte ein mit einer wachsschicht überzogener Thermofühler, der mit einem Temperaturschreiber (® Fastotherm Script 3 N, Standardfühler T 300 der Deutschen Gulton GmbH) verbunden war, in einen mit 10 g UP-Harz gefüllten Weißblechdeckel mit einem Durchmesser von 5 cm (Schichtdicke des UP-Harzes 4,8 mm). Zur Vermeidung von Wärmeverlusten während der UV-Belichtung war der Deckel in Polyurethan-Hartschaum eingebettet. Als Strahlungsquelle diente ein UV-Feld aus 5 Leuchtstoffröhren (TLAK 40 W/05, Philips) nebeneinander. Der Abstand Strahler/UP-Harzoberfläche betrug 8,5 cm.

30

Aus den registrierten Temperatur-Zeitkurven wurden als charakteristische Kenngrößen für die Härtingsaktivität die Härtingszeit $HZ_{25^{\circ}\text{C}-T_{\text{max}}}$ und die maximal erreichte Härtingstemperatur T_{max} entnommen. Als Härtingszeit

35

gilt die Zeitspanne, in der die Probertemperatur von 25°C auf T_{max} ansteigt.

Die Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden mit folgenden ungesättigten Polyesterharzen durchgeführt:

10 Harz A ist eine mit 0,01 % Hydrochinon stabilisierte, 65 %ige styrolische Lösung eines ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure, o-Phthalsäure, Ethylenglykol und Propylenglykol-1,2 im Molverhältnis 1 : 2 : 2,3 : 0,70. Der ungesättigte Polyester hat eine Säurezahl von 50.

15 Harz B ist eine mit 0,01 % Hydrochinon stabilisierte, 67 %ige styrolische Lösung eines ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure, Tetrahydrophthalsäure und Diethylenglykol im Molverhältnis 1 : 0,5 : 1,5. Der ungesättigte Polyester hat eine Säurezahl von 43.

20 Harz C ist eine mit 0,01 % Hydrochinon stabilisierte, 66 %ige styrolische Lösung eines ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure, o-Phthalsäure und Propylenglykol-1,2 im Molverhältnis 1 : 0,5 : 1,5. Der ungesättigte Polyester hat eine Säurezahl von 50.

25 Die Härtingsaktivität der erfindungsgemäßen Verbindungen 1 bis 16 (vgl. Tabelle 1) wurde mit den Eigenschaften der folgenden Verbindungen verglichen:

- 30 I 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäuremethylester nach DE-OS 29 09 994
- II 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureisopropylester nach DE-OS 29 09 994
- 35 III Benzildimethylketal nach DE-PS 22 61 383

IV Mononatrium-monomethyl-acetylphosphonat nach
EP-OS 9 348

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

5
Tabelle 2 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen 4
bis 18 den Vergleichsverbindungen I bis III, die den Stand
der Technik repräsentieren, in ihrer Härtingsaktivität
deutlich überlegen sind. Tabelle 2 zeigt ferner, daß die
10 in EP-OS 9 348 beschriebene Vergleichsverbindung IV sich
nicht zur Photohärtung eignet.

15

20

25

30

35

Tabelle 2: Härtingsaktivität verschiedener Verbindungen

5	Verbindung (0,2 %)	Härtingsaktivität UP-Harze					
		A		B		C	
		HZ _{25°-T_{max}} (min/s)	T _{max} (°C)	HZ _{25°-T_{max}} (min/s)	T _{max} (°C)	HZ _{25°-T_{max}} (min/s)	T _{max} (°C)
10	I	7/45	114	5/23	127	6/53	123
	II	6/45	107	5/15	128	6/08	120
	III	8/00	114	9/45	119	8/30	122
	IV	13/15	30 ¹⁾	-	-	-	-
15	4	5/53	117	4/37	125	5/23	122
	5	5/38	118	-	-	-	-
	6	5/53	115	-	-	-	-
	8	5/53	114	6/00	130	-	-
	9	5/53	110	4/45	125	5/45	129
	11	5/23	118	4/30	124	5/15	120
20	12	6/15	116	5/08	129	5/23	123
	13	6/08	115	5/30	126	5/23	121
	14	5/30	122	4/53	118	5/38	123
	15	7/15	113	8/00	119	7/30	109
	16	5/15	115	-	-	-	-
25	17	5/38	120	-	-	-	-

1) nicht gehärtet

Beispiel 6

Zur Prüfung der Lagerstabilität wurden je 6,6 ml der UP-Harze A, B, C (vgl. Beispiel 5) mit einem Initiatorgehalt von 0,2 % in braune Probefläschchen gefüllt und verschlossen bei 60°C gelagert. In Abständen von ca. 12 Stunden wurde durch Umdrehen der Fläschchen geprüft, ob sich Gelteilchen gebildet hatten. Als Maß für die Lagerstabilität ist in Tabelle 3 die Lagerzeit angegeben, bei der noch keine Gelteilchen beobachtet wurden.

Zusätzlich zu den Vergleichsverbindungen I, II, III wurde folgende Verbindung V geprüft:

V 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid nach DE-OS 29 09 994

Die Numerierung der Verbindungen in Tabelle 3 bezieht sich auf Tabelle 1.

Tabelle 3: Lagerstabilität von UP-Harzen mit Photoinitiator

Verbindung		Lagerstabilität (h) der UP-Harze		
		A	B	C
25	I	180	155	180
	II	140	155	120
	V	140	140	120
30	4	190	-	-
	9	180	140	180
	11	180	155	204
	14	180	155	204
	17	270	-	-
	18	270	-	-
35				

Nach Tabelle 3 sind die erfindungsgemäßen Verbindungen 4, 9, 11, 14, 17 und 18 bezüglich der Lagerstabilität der damit versetzten Harze den Verbindungen II, III, V deutlich überlegen. Im Vergleich zu I ist zwar die Lagerstabilität von 4, 9, 11 und 14 nicht signifikant verschieden, jedoch besitzt I eine deutlich geringere Härtingsaktivität als die patentgemäßen Verbindungen (s. Beispiel 5).

Beispiel 7

10

Durch Veresterung von 143 Teilen Tetrahydrophthalsäureanhydrid und 175 Teilen Maleinsäureanhydrid mit 260 Teilen Diethylenglykol wird ein ungesättigter Polyester hergestellt. Nach Zugabe von 0,01 % Hydrochinon wird von dem Polyester eine 64 %ige Lösung in Styrol hergestellt (Lösung D).

15

Für die UV-Härtungsversuche werden zu 100 Teilen der Lösung D 10 Teile Styrol und 2 Teile Photoinitiator gegeben und der Lack mit einem Filmziehgerät (Spaltbreite 200 µm) auf eine mit Photopapier beschichtete Hartfaserplatte aufgetragen.

20

Nach etwa 1minütigem Ablüften werden die Filme mit Quecksilberhochdrucklampen bestrahlt (30 Watt/1 cm Bogenlänge, Philips HTQ 7), die im Abstand von 15 cm über dem Objekt angeordnet sind.

25

Die Härtungsgeschwindigkeit wird durch Messung der Pendeldämpfung nach König (DIN 53 157) bestimmt und ist in Tabelle 4 gemeinsam mit den Farbmessungen der ausgehärteten Filme zusammengestellt.

30

Die Bezeichnung der Photoinitiatoren bezieht sich auf Tabelle 1 bzw. Beispiel 6.

35

Tabelle 4

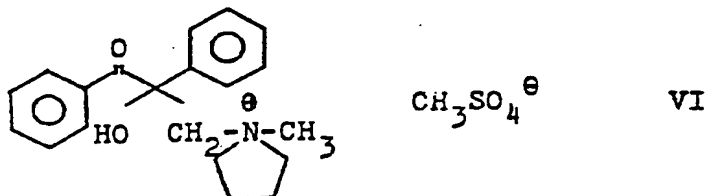
Photoinitiator	Pendeldämpfung nach Bestrahlungszeit von				
	5s	10s	15s	20s	25s
5 V	43	66	84	102	112
12	71	92	112	122	130

Wie Tabelle 4 zeigt, übertrifft Verbindung 12 die Vergleichsverbindung V in ihrer Härungsaktivität deutlich.

Beispiel 8

Aus 50 Teilen Methylacrylat, 50 Teilen Ethylacrylat, 1,3 Teilen C₁₅-Paraffinsulfonat (40 %ig), 1,3 Teilen Additionsprodukt von Isooctylphenol mit 25 Einheiten Ethylenoxid (20 %ig) und 210 Teilen Wasser wird in einem üblichen Mischaggregat eine Monomeren-Emulsion hergestellt.

Diese Emulsion wird in einem mit Innenthermometer und Rührer versehenen 1 l-Glaskolben durch zweimaliges Evakuieren und Begasen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von X Teilen Photoinitiator in 6,7 Teilen Wasser wird das Reaktionsgefäß mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe des Typs HQL/R 400 W von Osram im Abstand von 30 cm 60 min lang von oben bestrahlt. Das Anspringen der Polymerisation macht sich durch einen Temperaturanstieg bemerkbar. In Tabelle 5 sind die eingesetzten Mengen Photoinitiator und die Eigenschaften der erhaltenen Polymerisat-Dispersionen zusammengestellt. Der Photoinitiator 4 (vgl. Tabelle 1) wird dabei mit dem Initiator VI (nach DE-OS 2 831 263) verglichen. Bei gleicher Einsatzkonzentration wird mit Initiator 4 ein deutlich niedriger Gehalt an Restmonomeren erhalten als mit Initiator VI.



Initiator 4 erlaubt die Photopolymerisation auch bei sehr niedrigen Einsatzkonzentrationen, bei denen Initiator VI die Polymerisation nicht mehr auslöst. Beide Ergebnisse zeigen deutlich die höhere Aktivität von Initiator 4 gegenüber VI bei gleichem K-Wert der erhaltenen Polymerisations-Dispersionen.

Tabelle 5

Photo-initiator	eingesetzte Teile X	Feststoffgehalt	Restmonomere		K-Wert nach Fikentscher
			Ethylacrylat	Methylacrylat	
4	1,7	31,4	<0,005%	0,005 %	146,6
VI	1,7	30,8	0,012%	0,036 %	146,1
4	0,04	31,3	0,019%	0,051 %	156,8
VI	0,04	← keine Polymerisation →			

Beispiel 9 a bis c

294 Teile eines teilverseiften Polyvinylacetats (Verseifungsgrad 82 Mol-%, mittlerer Polymerisationsgrad 500) werden durch mehrstündiges Rühren in 294 Teilen vollentsalztem Wasser bei 90°C gelöst. Nach Abkühlen auf 70°C werden unter Rühren 20 Teile 1,1,1-Trimethylolpropantriacyrat, 1,0 Teile 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol und die in Tabelle 6 angegebene Menge an Photoinitiator, gelöst in 230 Teilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, zugegeben. Die homogene viskose Lösung wird filtriert und unter reduziertem Druck entgast und entwässert. Durch Aufbringen auf ein mit einem Haftlack

- versehenes Stahlblech und 24-stündiges Trocknen bei Raumtemperatur wird eine 550 μ m starke, nicht klebende Schicht erhalten. Die Druckplatte wird nach 2 Sekunden Vorbelichtung bildmäßig durch ein Negativ mittels eines handelsüblichen Belichters (5 kW) belichtet, wobei die in Tabelle 6 angegebenen Zeiten angewandt werden. Auswaschen mit Wasser in einem Sprühwäscher und Trocknen bei 100°C ergeben ein Klischee mit sehr guten Druckeigenschaften.
- Die thermische Stabilität der lichtempfindlichen Ansatzlösungen wird durch Aufbewahren einer Probe in einer verschlossenen Ampulle bei 80°C ermittelt. Die erfindungsgemäßen Photoinitiatoren verbessern im Vergleich zu Verbindung V - bei sonst recht ähnlichem Verhalten - die Stabilität der lichtempfindlichen Mischung um den Faktor 2 (s. Tabelle 6).

Tabelle 6

Bsp.	Photoinitiator	Hauptbelichtungszeit	Stabilität
a	4 Teile Verb. V	30 Sek.	15 Stunden
b	6 Teile Verb. 4	30 Sek.	34 Stunden
c	7 Teile Verb. 12	35 Sek.	28 Stunden

Beispiel 10

- 60 Gewichtsteile eines 1:1:1-Copolyamides aus PA-6, PA-6.6, PA-6.13, 30 Gewichtsteile Bis(N-methylolacrylamid)ethylen-glykolether, 10 Gewichtsteile N(n-butyl)benzolsulfonsäureamid, 150 Gewichtsteile Methanol, 20 Gewichtsteile Wasser, 0,02 Gewichtsteile eines Chromkomplexfarbstoffes (CI-Nr. 12195), 0,3 Gewichtsteile N-Nitrosocyclohexylhydroxylamin-Kaliumsalz sowie 2 Gewichtsteile der in

Tabelle 7 angegebenen Photoinitiatoren werden bei ca. 70°C gelöst. Durch Abdestillation eines Teils des Lösungsmittels wird die photopolymerisierbare Masse auf einen Feststoffgehalt von ca. 65 % gebracht und bei 60°C auf ein mit einem Haftlack versehenes Stahlblechband so aufgegossen, daß nach etwa 2-stündiger Trocknung bei 80°C in einem Trockenschrank photopolymerisierbare Druckplatten mit einer Schichtdicke von 0,5 mm und einem Feststoffgehalt der Schicht von ca. 95 % entstehen.

Unter Verwendung eines Testnegativs, das u.a. 3%ige Rastertonwerte der Rasterlinienweite 54 Linien pro Zentimeter enthält, werden die Platten auf einem Flachbelichter, der mit superaktinischen Leuchtstoffröhren bestückt ist, bei einer UV-Lichtintensität von ca. 3300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ belichtet. Anschließend werden die durch die opaken Bildelemente des Negativs vor dem UV-Licht geschützten unbelichteten Anteile der Platte mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch (80 % Ethanol) in einem Sprühwäscher bei 30°C und 5 bar Sprühdruck innerhalb von 5 Minuten ausgewaschen. Die Klischees werden danach 6 Minuten bei 110°C getrocknet. Gemessen wird die zur fehlerfreien Reproduktion des 3%igen Rastertonwertes erforderliche Mindestbelichtungszeit. Diese ist für verschiedene Photoinitiatoren in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

Initiator	Mindestbelichtungszeit zur Reproduktion des 3%igen Rastertonwertes
14	110 s
4	115 s
III	165 s
V	190 s

Patentansprüche

1. Acylphosphin-Verbindungen der allgemeinen Formel

5

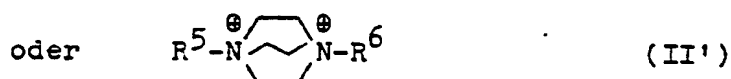


wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10

R^1 ist gleich R^4 oder OR^4 ,
 R^2 steht für die Gruppierungen $-O^-M^+$ oder $-NR^5R^6$,
 wobei M^+ ein Äquivalent eines Kations der 1.
 bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems mit
 einem Atomgewicht unter 138 oder der Ammonium-
 ionen $\oplus NR^5R^6R^7R^8$ (II)

15



20

bedeutet, wobei R^5 bis R^8 gleich oder ver-
 schieden sind und für Wasserstoff, einen gerad-
 kettigen oder verzweigten Alkylrest mit bis zu
 18 C-Atomen, die gegebenenfalls durch eine Hy-
 droxylgruppe substituiert sein können, für ei-
 nen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Allyl- oder
 Phenylrest oder eine β -(Meth)Acryloxyethyl-
 gruppe stehen, oder zwei dieser Substituenten
 einen 5 bis 7gliedrigen Ring bilden, der gege-
 benenfalls ein Sauerstoff- oder ein weiteres
 Stickstoffatom enthalten kann,

25

30

R^3 ist ein substituierter Phenyl-, Naphthyl-, Py-
 ridyl-, Pyrrolyl-, Furyl- oder Thienylrest,
 der zumindest an den beiden ortho-Stellungen
 zur Carbonylgruppe Substituenten trägt, die

35

gleich oder verschieden sein können, und die bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltende, geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthio-Reste, bis zu 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkyl- oder Phenylreste, für Nitril-, Carboxyl-, Carboalkoxygruppen oder Halogenatome mit einem Atomgewicht bis zu 80 sein können,

R^4 steht für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenyl-Rest mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, welcher gegebenenfalls durch die Gruppierung $-NR^5R^6$ substituiert sein kann, einen Phenyl-, Cyclohexyl- oder Cyclopentyl-Rest oder einen bis zu dreifach substituierten Phenylrest, wobei die Substituenten geradkettige oder verzweigte, bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio- oder NR^5R^6 -Gruppen oder Halogenatome mit einem Atomgewicht bis zu 80 sein können;

X steht für Sauerstoff oder Schwefel oder bedeutet ein freies Elektronenpaar an Phosphor.

2. Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X für Sauerstoff steht.

25 3. Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 ein 2,6-Dimethylphenyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,3,6-Trimethylphenyl-, 2,6-Dimethoxyphenyl-, 2,6-Dichlorphenyl-, 2,6-Bis(methylthio)-phenyl-, ein 2,3,5,6-Tetramethylphenyl-, ein 2,6-Dimethyl-4-tert.-Butylphenyl-, ein 2,4,6-Trimethylpyridyl-3-, ein 2,4-Dimethylthienyl-3-, ein 1,3-Dimethylnaphthalin-2- oder ein 1,3-Dimethoxynaphthalin-2-Rest ist.

4. Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 für eine gegebenenfalls 1 bis 3fach substituierte Phenylgruppe steht.
5. Verwendung der Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 1 bis 4 als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen.
6. Verwendung der Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 5 in Kombination mit sekundären oder tertiären Aminen.
7. Verwendung der Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 1 bis 4 als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Überzugsmitteln, Lacken, Druckfarben und Aufzeichnungsmaterialien, wobei diese den Photoinitiator in einer Konzentration von 0,01 bis 10 % enthalten.
8. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6 zur Herstellung von Kunststoffmassen auf Basis ungesättigter Polyesterharze, die gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, insbesondere Glasfasern und/oder Füllstoffe enthalten.
9. Verwendung nach Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Photoinitiatoren Acylphosphinverbindungen der allgemeinen Formel (I) in Kombination mit Verbindungen aus der Gruppe der Benzilketale, Benzoinether, Benzoinester, C_1 - bis C_4 -alkyl-, chlor- oder chlormethyl-substituierten Thioxanthone, aromatischen Disulfide, Naphthalinsulfochloride, Acylphosphine, Acylphosphinoxide, Acylphosphinsäureester und Acylphosphinsulfide eingesetzt werden.

10. Verwendung der Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Acylphosphinverbindungen in Kombination mit Initiatoren für die thermische Polymerisation eingesetzt werden.

5

11. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 bis 4 als Initiatoren zur Photopolymerisation photopolymerisierbarer Gemische, die Wasser enthalten.

10

12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Herstellung wäßriger Polymerisat-Dispersionen oder Polymerisat-Lösungen.

Ld

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0062839

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 2700

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
D, Y	DE-A-2 830 927 (BAS FAG) * Beispiele, Ansprüche *	1, 5-12	C 07 F 9/40 C 07 F 9/30 C 07 F 9/36 C 08 F 2/50
D, Y	EP-A-0 007 508 (BASF AG) * Beispiele, Ansprüche *	1, 5-12	C 08 K 5/53 G 03 C 1/68 G 03 F 1/02
D, Y	EP-A-0 009 348 (FISONS LTD.) * Beispiele *	1, 2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 2)
			C 07 F 9/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchen DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-07-1982	
		Prüfer BESLIER L.M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet			
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A : technologischer Hintergrund			
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument			
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument			
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)